



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung: 39 b, 22/04

Int. Cl.: C 08 g

Gesuchsnummer: 3458/61

Anmeldungsdatum: 23. März 1961, 15¼ Uhr

Priorität: Deutschland, 31. März 1960  
(B 57291 IVb/39b)

Patent erteilt: 30. April 1965

Patentschrift veröffentlicht: 31. August 1965

v

## HAUPTPATENT

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland)

**Organische optische Aufheller enthaltende, im wesentlichen  
aus Polyamiden bestehende Masse**

Dr. Gerhard Illing, Neuleiningen (Pfalz, Deutschland), ist als Erfinder genannt worden

Es ist bekannt, dass synthetische Polyamide unter dem Einfluss von Wärme, Licht, Luft und Wasser nach kurzer Zeit vergilben und in ihren mechanischen Eigenschaften ungünstig verändert werden. Das ist ein 5 ernster Nachteil, der die Verwendbarkeit von Polyamiden für viele Zwecke, beispielsweise als Grundstoffe für Textilien, stark beeinträchtigt.

Zur Vermeidung dieses Nachteils hat man schon empfohlen, den Polyamiden im Verlaufe ihrer Herstellung organische optische Aufheller zuzumischen. 10 Doch erzielt man mit solchen Zusätzen allein keine voll befriedigenden Ergebnisse, denn die optischen Aufheller sind nur während einer beschränkten Zeitdauer in der Lage, die unerwünschten Veränderungen der Polyamide zu überdecken. Auch ein wiederholtes 15 Aufbringen von frischen optischen Aufhellern auf die fertigen Gebilde aus Polyamiden mit Hilfe von Behandlungsbädern, wie es auf dem Textilgebiet üblich ist, vermag keine wirksame Abhilfe zu schaffen.

Man hat daher weiterhin schon versucht, Polyamide durch Vermischen mit phosphoriger Säure und 2-Mercaptobenzimidazol zu stabilisieren. Diese Zusätze bewirken zwar eine Verringerung der Vergilbungsneigung, jedoch verschlechtern sich die mecha- 20 nischen Eigenschaften der so stabilisierten Polyamide, insbesondere unter dem Einfluss heisser Behandlungsbäder, sehr bald.

Es wurde nun gefunden, dass organische optische Aufheller enthaltende, im wesentlichen aus Polyamiden 30 bestehende Massen, die 0,0005 bis 0,005 Gewichtsprozent an Titan-III-Salzen und 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent an unterphosphoriger Säure, phosphoriger Säure oder Unterdiphosphorsäure bzw. Salzen, bei-

spielsweise Alkali- und Erdalkali-metallsalzen, dieser Säuren, bezogen auf das Gewicht der Polyamide, ent- 35 halten, gegen unerwünschte Veränderungen sowohl ihrer optischen als auch ihrer mechanischen Eigenschaften hervorragend beständig sind.

Die Natur des Anions in den Titan-III-salzen hat auf die Stabilität der Mischungen nach der Erfindung 40 keinen merklichen Einfluss. Jedoch erweisen sich wasserlösliche Titan-III-salze, wie Titan-III-chlorid-hexahydrat, Titan-III-acetat-hexahydrat, Titan-III-hexachloro-triammoniumtrihydrat  $[\text{TiCl}_6 \cdot (\text{NH}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$  und Titan-III-sulfat-hexa- 45 hydrat bei der Herstellung der erfindungsgemässen Massen als vorteilhaft, da sie sich in gelöster Form rasch verteilen.

Die neuen Massen bestehen im wesentlichen aus Polyamiden. Als Beispiele für Polyamide, die einzeln 50 oder in Mischung vorliegen können, seien genannt: Polykondensate von Diaminen, wie Butylendiamin, Pentamethylendiamin und Hexamethylendiamin, mit Dicarbonsäuren, wie Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure und Heptadecandicarbonsäure, Polykondensate 55 von Aminocarbonsäuren, wie  $\epsilon$ -Aminocapronsäure,  $\omega$ -Aminoundecansäure oder der entsprechenden Lactamen, Polykondensate von Gemischen mehrerer der genannten Ausgangsstoffe, Polyurethane aus Hexamethylendiisocyanat und Butandiol oder anderen Diiso- 60 cyanaten und Diolen und Polyharnstoffe, beispielsweise solche aus Toluyl-2,4-diisocyanat und Hexamethylendiamin. In untergeordneten Mengen, d. h. in solchen Mengen, die den Charakter der Polyamide in wesent- 65 lichen unverändert lassen, können in den Massen auch andere Polymerisate und bzw. oder Polykondensate,

wie Polyester aus Phthalsäure und Trimethylolpropan vorhanden sein.

Ausserdem enthalten die Massen für das Aufhellen von Kunststoffen gebräuchliche organische optische 5 Aufheller, beispielsweise Derivate des Cumarins, o-Oxybenzophenons, Benzthiazols, Benzimidazols, Imidazols und der Diaminostilbendisulfonsäure, in üblichen Mengen von in der Regel 0,001 bis 0,05 Gewichts-

10 Die neuen Massen können auch weitere bekannte Bestandteile, wie Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher und dgl. enthalten. Von besonderem technischem Interesse sind solche Mischungen nach der Erfindung, die einen Gehalt an anorganischen Weisspigmenten, wie 15 Titandioxyd, Zinkoxyd, Zirkondioxyd, Bariumsulfat, Cer-dioxyd und basischem Bleicarbonat haben.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Massen kann man sich üblicher Verfahren bedienen. So lassen sich die fertigen Polyamide mit den anderen Bestand- 20 teilen vermischen, verkneten und zusammenschmelzen. Mit gleich gutem Erfolg kann man aber auch die noch nicht zu Polyamiden kondensierten Monomeren mit den übrigen Komponenten vermengen und die ge-

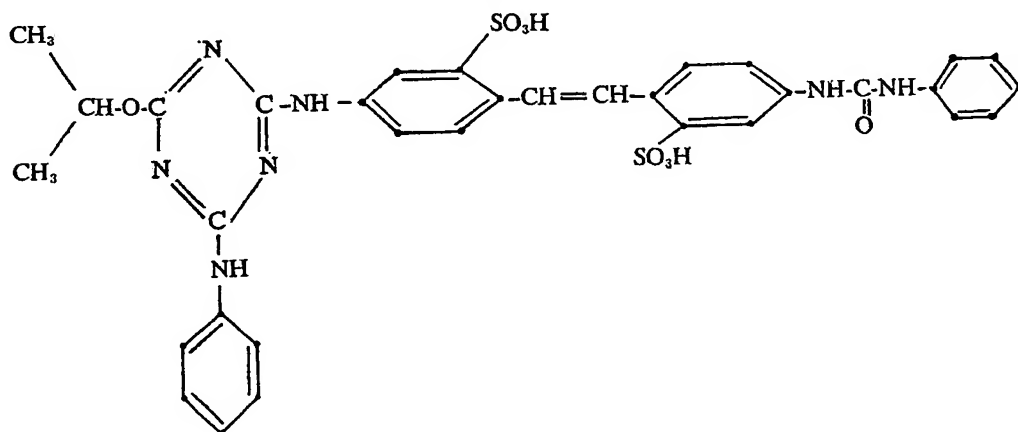
wünschten Massen dann durch Kondensation fertigstellen.

In jedem Fall erhält man Produkte, die eine vor- 43 zügliche Widerstandsfähigkeit gegen die zerstörenden Einflüsse von Wärme, Licht, Luft und Wasser aufweisen. Sie eignen sich hervorragend für alle Zwecke, die eine hohe Beständigkeit gegen Alterung, insbe- 50 sondern die damit verbundene Abnahme des Weissgrades und der Reissfestigkeit erfordern. Beispielsweise kann man aus ihnen herstellen: Gewebe und Folien, die selbst nach zahlreichen Waschvorgängen weder vergilben noch vergrauen, weiterhin Maschinen- 55 teile und Armaturen, die auch langdauernde Einwirkung von Licht und höheren Temperaturen ohne nachteilige Veränderungen überstehen.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtseinheiten. —

#### Beispiel 1

100 Teile Polycaprolactam wurden mit 3,5 Teilen 60 Zinkoxyd, 0,2 Teilen Dinatriumhydrogenphosphit-pentahydrat, 0,01 Teilen eines organischen optischen Aufhellers der Formel



und 0,006 Teilen einer 15%igen wässrigen Titan-III- 25 chloridlösung in einem Rührflügelmischer 30 Sekunden vermengt. Die Mischung wurde in einem zweiwelligen Scheibenknetzer bei 250 bis 260° C innerhalb 30 Sekunden geschmolzen und homogenisiert.

Aus der so gewonnenen Massen wurden Spritzguss- 30 teile (Musterplättchen, Reisstäbe) hergestellt. Ein Teil der Fertigfabrikate wurde 10 Tage lang bei 80° C in einer Waschlauge gelagert, die 0,1% eines handelsüblichen perborathaltigen Waschmittels und 0,5% Kernseife enthielt. Die Zugfestigkeit nach DIN 53,371 35 betrug bei dem in der Lauge gelagerten Material noch 90 bis 95% derjenigen des frischen Materials. Der Weissgrad war praktisch unverändert.

Bei einer wie oben angegebenen, aber ohne Zusatz von Titan-III-chlorid hergestellten Masse dagegen sank 40 unter denselben Bedingungen die Zugfestigkeit auf 34 bis 43% ab, während der Weissgrad um 2% abnahm.

Eine weder Titansalz noch Phosphit, sonst aber die

obengenannten Bestandteile enthaltende Masse war 65 nach der Laugenbehandlung stark vergilbt.

#### Beispiel 2

Ein Gemisch aus 100 Teilen Hexamethyldiamin- 70 sebacat, 0,3 Teilen Titandioxyd, 0,6 Teilen 50%iger unterphosphoriger Säure, 0,007 Teilen 16%iger wäss- 70 riger Titan-III-hexaaquotriacetatlösung, 0,008 Teilen 4,4'-bis-[2-chlor-4-(15-hydroxyl-1, 4, 7, 10, 13- 75 pentoxa-pentadecyl)-1, 3, 5-triazinyl-(6)]-diamino stilben-2,2-sulfonsaurem Natrium, 0,002 Teilen 2,2'- 75 -Dioxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon und 100 Teilen 80 Wasser erhitzt man unter Rühren und Durchmischen 6 Stunden lang im Autoklaven auf 200 bis 210° C, wobei man unter einem Druck von 18 atü das Wasser abdestilliert. Anschliessend entspannt man allmählich und steigert die Temperatur dabei auf 270° C. Nach 80 einer Stunde presst man die entstandene Schmelze

durch eine Spinndüse in Wasser. Man erhält eine weiss-  
gefärbte Poly-sebacinsäurehexamethyldiamid-Faser  
mit einer Helligkeit, die um 20 bis 24% — gemessen  
mit dem Photometer «Elrepho» der Firma Zeiss,  
5 Oberkochen — heller ist als eine Faser aus dem gleichen  
Polyamid, die nur 0,3% Titandioxyd, nicht aber  
die weiteren, obengenannten Zusätze enthält. Nach  
8-tägiger Belichtung mit einer 1000 Watt-Ultrarot- und  
einer 1500 Watt-UV-Lampe oder 3-monatiger Bewit-  
10 terung oder nach 10-stündiger Aufbewahrung bei 50° C  
in 5%iger wässriger Sodalösung verliert das erfindungs-  
gemässe Material nur 1 bis 2% seiner Helligkeit und  
Reissfestigkeit, während die nur Weisspigment enthal-  
tende Faser unter denselben Bedingungen 10 bis 30%  
15 ihrer Helligkeit und Reissfestigkeit einbüsst.

#### PATENTANSPRUCH

Organische optische Aufheller enthaltende, im we-  
sentlichen aus Polyamiden bestehende Masse, gekenn-  
zeichnet durch einen Gehalt von 0,0005 bis 0,005  
Gewichtsprozent an Titan-III-salzen und 0,1 bis 0,5 20  
Gewichtsprozent an unterphosphoriger Säure, phos-  
phoriger Säure, oder Unterdiphosphorsäure bzw. Sal-  
zen dieser Säuren, bezogen auf das Gewicht der Po-  
lyamide.

#### UNTERANSPRUCH

Masse nach Patentanspruch, gekennzeichnet durch  
einen zusätzlichen Gehalt an anorganischen Weiss-  
pigmenten.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft  
Vertreter: Dr. G. Volkart & Co., Zürich